

51

Int. Cl. 2:

G 01 N 31-08

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 24 985 A1

11

Offenlegungsschrift 24 24 985

21

Aktenzeichen: P 24 24 985.2

22

Anmeldetag: 22. 5. 74

43

Offenlegungstag: 4. 12. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung: Detektor für Flüssigkeitschromatographie

71

Anmelder: Battelle-Institut e.V., 6000 Frankfurt

72

Erfinder: Fischer, Dieter, Dipl.-Phys. Dr.; Kohl, Ernst-Günther; 6000 Frankfurt

53

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

US 32 92 420

US 35 66 677

DT 24 24 985 A1

2424985

BATTELLE - INSTITUT E.V., FRANKFURT AM MAIN

=====

Detektor für Flüssigkeitschromatographie

=====

Die Erfindung bezieht sich auf einen Detektor für die Flüssigkeitschromatographie, der im wesentlichen aus einer Transportvorrichtung für das Eluat, einem Verdampfer zum Abtrennen des Lösungsmittels, einem Pyrolyseofen und dem eigentlichen Detektor, nämlich einem Flammenionisationsdetektor (FID), Massenspektrometer oder Plasmadetektor, besteht.

Die Arbeitsweise eines Flüssigkeitschromatographen besteht grundsätzlich darin, daß mit Hilfe einer Pumpe ein Lösungsmittelstrom, in den das zu untersuchende Substanzgemisch injiziert wurde, durch chromatographische Trennsäulen gedrückt wird. Durch unterschiedliche Wechselwirkungen der Einzelkomponenten des Substanzgemisches mit dem Trennsäulenmaterial ergeben sich unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten der einzelnen Substanzen in den Trennsäulen, so daß sie am Säulenende mit unterschiedlichen Retentionszeiten eluiert werden. Die Flüssigkeitschromatographie (LC) hat gegenüber der Gaschromatographie (GC) den wichtigen Vorteil, daß die zu trennenden Substanzgemische relativ schonend behandelt werden, weil sie nur gelöst, nicht aber verdampft werden müssen; im Gegensatz zur Gaschromatographie wird daher die bei vielen organischen Substanzen durch das Verdampfen hervorgerufene Zersetzung vermieden. Ein Nachteil der Flüssigkeitschromatographie gegenüber der Gaschromatographie liegt aber darin, daß ein vergleichbar universeller und empfindlicher Detektor, wie der in der Gaschromatographie allgemein verwendete Flammenionisationsdetektor, für die Flüssigkeitschromatographie bisher nicht bekannt war. Die hauptsächlich

verwendeten Detektoren sind das universell einsetzbare, aber relativ unempfindliche Differenzialfraktometer und die empfindlichen, aber nur begrenzt einsetzbaren UV-Absorptions- bzw. Fluoreszenzdetektoren. Allgemein werden bei diesen Detektoren Änderungen physikalischer Eigenschaften der meist stark verdünnten Lösungen gegenüber dem reinen Lösungsmittel gemessen.

Detektoren der eingangs genannten Art, bei denen in einer geeigneten Vorrichtung das Lösungsmittel von dem nachzuweisenden Substanzkomponenten abgetrennt wird, so daß diese Substanzkomponenten dann kontinuierlich einer Pyrolyseinrichtung zugeführt, verdampft und in einem FID nachgewiesen werden können, wurden in der Literatur schon mehrfach beschrieben (A. Stolyhwo, O.S. Privett, W.L. Erdahl, J. Chrom. Sci 11 (1973), Seite 263; E.P. Foster, A.H. Weiss, J. Chrom. Sci. 9 (1971), Seite 266; R.P.W. Scott, J.G. Lawrence, J.Chrom. Sci 8 (1970), Seite 65).

Bei einem auf dem Markt befindlichen Gerät der Firma Pye, Großbritannien, wird als Transportvorrichtung ein 0,1 mm dicker, mehrere km langer Edelstahldraht verwendet,

der jedoch nur höchstens wenige Male den Detektor durchlaufen kann. Dadurch wird die Arbeitsweise relativ teuer. Außerdem ist von erheblichem Nachteil, daß an einem solchen dünnen Draht nur sehr wenig der Flüssigkeit - etwa 1 bis 2 % des Eluats - anhaften kann.

Bei dem von A. Stolyhwo et al. beschriebenen Detektor wird dagegen ein kurzer, endloser Draht mit größerem Querschnitt und besonderer Gestaltung zur Erhöhung der Kapazität als Eluatträger verwendet. Das Prinzip der Arbeitsweise ist folgendes:

Der zum Transport dienende Draht wird durch zwei Rollen geführt und kontinuierlich bewegt. An bestimmter Stelle wird er mit der die Trennsäule verlassenden Lösung beschickt. Das Lösungsmittel besitzt einen höheren Dampfdruck als die nachzuweisenden Substanzen, weshalb es in einem Evaporator, den der Draht durchläuft, verdampft werden kann, wobei dann nur noch die nachzuweisenden Substanzen an der Drahtoberfläche zurückbleiben. Da es sich bei diesen Substanzen im allgemeinen um organische Stoffe (Kohlenstoffverbindungen) handelt, können sie an-

2424985

schließlich in einem Pyrolyseofen unter Schutzgasatmosphäre in gasförmige Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Diese Pyrolysegase werden dann ähnlich wie in der Gaschromatographie einem FID zugeführt und dort in einer Wasserstoffflamme zu CO_2 und H_2O verbrannt. Als Zwischenprodukte entstehen bei dieser Verbrennung Ionen, die in einem elektrischen Feld beschleunigt werden und in einem externen Verstärker ein der Konzentration proportionales Signal liefern.

Handelt es sich bei den verwendeten Lösungsmitteln um Kohlenwasserstoffverbindungen, ist leicht einzusehen, daß diese möglichst vollständig verdampft werden müssen, weil sie anderenfalls ein Signal im FID liefern würden.

Nach diesem bekannten Prinzip ließe sich prinzipiell wegen der Verwendung des FID ein universeller und empfindlicher Detektor für die Flüssigkeitschromatographie aufbauen, mit dem organische, d.h. im allgemeinen Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltende Substanzen untersucht werden könnten. Die Schwierigkeiten bei einem solchen Detektor liegen jedoch im Transport und in der geeigneten "Aufbereitung" des Eluats. Die zum Transport der Lösung verwendeten flexiblen Drähte, Bänder, Ketten und dergleichen wurden bereits in unter-

schiedlichsten, zum Teil sehr komplizierten und aufwendigen Ausführungsformen beschrieben. Sehr schwierig ist die Herstellung der Verknüpfungsstelle des Drahtes, die sich, da es sich um ein endloses Schleifensystem handelt, nicht von ihrer Umgebung unterscheiden darf. Dies ist auch ein Grund dafür, daß sich solche Detektoren bisher noch nicht kommerziell eingeführt haben.

Die Hauptschwierigkeit bei der Auswahl und Entwicklung des Transportdrahtes liegt aber wohl darin, daß sich der Draht einerseits durch die ständig wechselnde Temperaturbelastung (bis ca. 800 °C im Pyrolyseofen) in seinem metallurgischen Gefüge und andererseits durch die Einwirkung der Pyrolyseprodukte an seiner Oberfläche ändert. Diese Veränderungen geschehen nun längs des Drahtes, insbesondere in der Umgebung der Verknüpfungsstelle nicht unbedingt im gleichen Maße, so daß lokale Änderungen der Adsorptionseigenschaften für das aufgetragene Eluat entstehen, was zu einem erheblichen Rauschen führt, wodurch die Empfindlichkeit des Detektors stark vermindert und Fehlanzeigen hervorgerufen werden.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, die geschilderten Schwierigkeiten zu überwinden und für einen Detektor der genannten Art eine dauerhafte Transportvorrichtung zu entwickeln, die dauerhaft ausgestaltet werden kann und die eine vergleichsweise hohe Kapazität als Träger für das Eluat aufweist. Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe mit dem im beigefügten Anspruch beschriebenen Detektor bzw. mit den genannten Maßnahmen auf überraschend einfache Weise gelöst werden kann.

Die erfindungsgemäß verwendete Transportvorrichtung ist einfach und billig herzustellen und besitzt trotz der hohen Temperaturwechselbelastung und den Einwirkungen der Pyrolyseprodukte eine hohe Lebensdauer.

Weitere Merkmale, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung gehen aus der folgenden Darstellung sowie aus den beigefügten Abbildungen eines Ausführungsbeispiels der Erfindung hervor. Es zeigt in schematischer Vereinfachung

2424985

Figur 1 perspektivisch einen Detektor gemäß einer Ausführung der Erfindung und
Figur 2 einen Vertikalschnitt durch die Transportvorrichtung und den Pyrolyseofen entlang der Linie AA in Figur 1.

In dem Ausführungsbeispiel nach Figur 1 besteht auch der erfindungsgemäße Detektor für die Flüssigkeitschromatographie im wesentlichen aus einer Transportvorrichtung (1), einer Eluat-Zuführung (4), einem Verdampfer (5) und einem Pyrolyseofen (6); der eigentliche Detektor, im allgemeinen ein FID, ist dagegen nicht gezeigt.

Anstelle des bei der bekannten Vorrichtung verwendeten Transportdrahtes wird also erfindungsgemäß ein kompakter starrer Ring 1 verwendet, der entweder aus Keramik oder aber aus Metall mit einem aufgespritzten porösen Belag 2 aus Keramik besteht, die im mikroskopischen Maßstab beispielsweise die Struktur eines Schwammes besitzt und bei einer Dicke von 50 bis 200 μ sowie einer Umfangsgeschwindigkeit des Ringes von ca. 1 cm/sec geeignet ist, die aus den (nicht gezeigten) Trennsäulen auftretende Lösung voll-

ständig aufzunehmen. Aufgrund der hohen chemischen und thermischen Resistenz von keramischen Massen kann eine solche aus dem Ring 1 und dem Belag 2 bestehende Transportvorrichtung ohne Veränderung ihrer Eigenschaften über lange Zeit verwendet werden.

Der Ring 1 wird in dem dargestellten Beispiel mit Hilfe dreier Rollen 3 gelagert und geführt. Es genügt, wenn eine dieser Rollen durch einen Motor angetrieben und dadurch in Richtung des Pfeiles in Drehung versetzt.

Das Eluat wird über die Zuleitung bzw. die Kapillare 4 kontinuierlich auf den keramischen Belag 2 aufgebracht.

Anschließend wird in einem Verdampfer 5 das Lösungsmittel entfernt. Dies geschieht hier durch einen entsprechend dem Radius des Ringes 1 gekrümmten Ofen in den an beiden Enden geheiztes Stickstoffgas eingeblasen wird, das die Verdampfung bewirkt. In der Mitte dieses Ofens ist eine Öffnung zum Absaugen des dampfförmigen Lösungsmittels vorhanden.

Die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Ring verbleibende Substanz, deren Nachweis mit dem Detektor bezweckt wird, wird nun durch die weitere Bewegung des Ringes 1 in den Pyrolyseofen 6 eingeführt. Dieser Ofen wird an seinen beiden Enden durch einen von innen nach außen gerichteten Stickstoffstrom gegen das Eintreten von Sauerstoff abgedichtet; die hierzu erforderlichen Leitungen sind in Figur 1 mit 10,10' bezeichnet.

Die Heizung im Pyrolyseofen ist in einem dem Radius des Ringes 1 entsprechend gekrümmten Quarzrohr 7 - vergleiche hierzu auch Figur 2 - montiert, dessen Abstand zum keramischen Belag 2 ca. 1 mm beträgt.

Das Trägergas, z.B. H_2 , He, Ar usw. strömt an beiden Enden des Pyrolyseofens 6 durch zwei nach innen gerichtete Düsen ein - die Zuleitungen sind in Figur 1 mit 9 und 9' beziffert - und transportiert die gasförmigen Pyrolyseprodukte durch eine in der Mitte des Ofens angebrachte Bohrung und durch die Leitung 8 zu dem hier nicht dargestellten eigentlichen Detektor. Bei Verwendung von H_2 als Pyrolysegas kann am Ausgang der Leitung 8 unmittelbar ein FID angebracht werden.

2424985

Anstelle des FID können auch andere Detektoren Verwendung finden, die aufgrund ihrer Wirkungsweise die gasförmigen Pyrolyseprodukte vom Trägergas unterscheiden können (z.B. Plasma-Detektoren und Massenspektrometer).

Detektor für die Flüssigkeitschromatographie, bestehend im wesentlichen aus einer Transportvorrichtung für das Eluat, einem Verdampfer zur Abtrennung des Lösungsmittels, einem Pyrolyseofen und einem Flammenionisationsdetektor (FID), Massenspektrometer, Plasmadetektor oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, daß die Transportvorrichtung in Form eines starren Ringes (1) ausgebildet und mit einem als Träger für das Eluat dienenden Belag (2) aus porösem keramischen Material versehen ist.

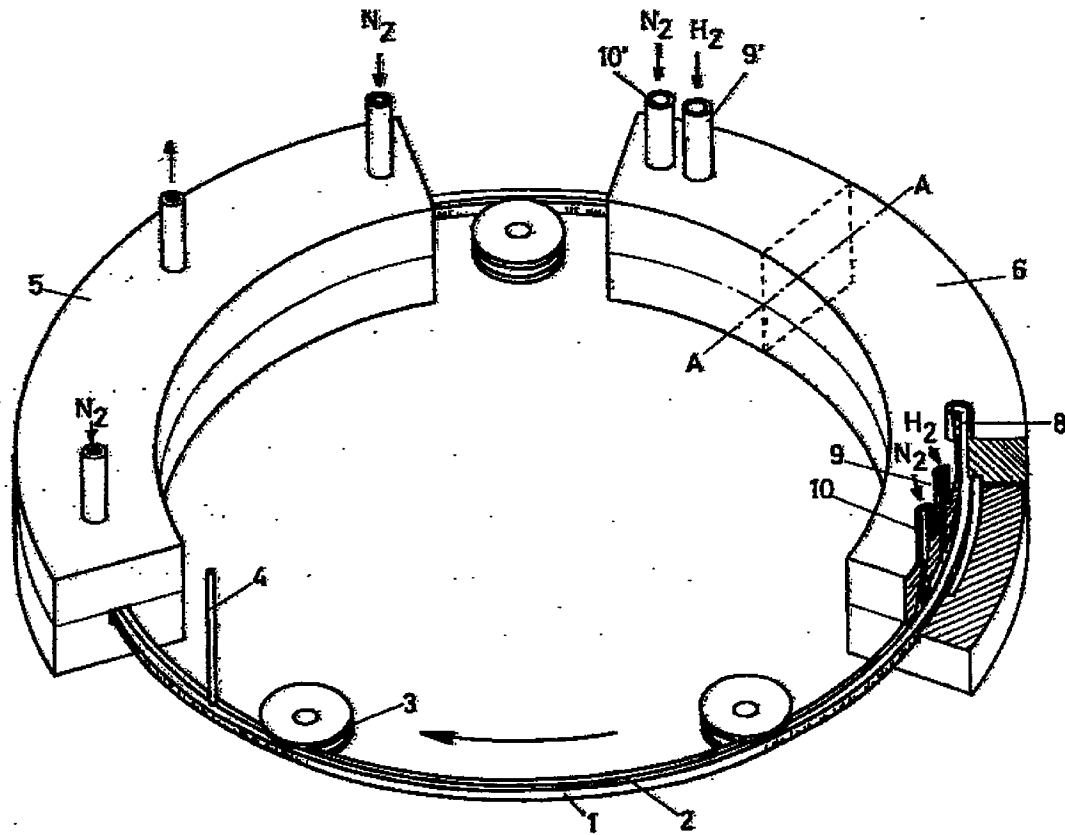


Fig. 1

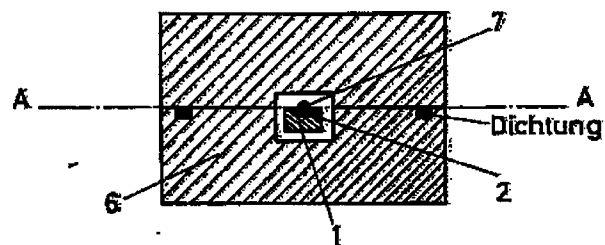


Fig. 2

509849/0504